ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Covellin als Überzugspseudomorphose einer am Salzberg bei Hallstatt gefundenen keltischen Axt aus Bronze.

Von Dr. **Ferdinand** von **Hochstetter**,
wirkl. Mitglied der kaiserl. Akademie der Wissenschaften.

(Mit 2 Tafeln.)

Im October 1877 wurde auf dem Hallstätter Salzberg in der Nähe des Kaiserin Maria Theresia Stollens am nördlichen Ufer des bei diesem Stollen vorbeifliessenden Baches durch eine Abrutschung ein altes Zimmerwerk theilweise blossgelegt, zugleich zeigte sich in dem mit Gebirgsschutt vermengten blaugrauen Thon über dem alten Holzbau eine Kohlenschichte mit verbrannten Thierknochen: Dies veranlasste den um die Aufdeckung keltischer Alterthümer am Salzberg so hochverdienten k. k. Bergrath in Hallstatt, Herrn J. Stapf, zu weiteren Nachforschungen.

Ende Mai 1878 wurde die gänzliche Abräumung des über dem Holzbau abgelagerten Gebirgsschuttes, sowie die Aushebung des mit blauem aufgelöstem Thon erfüllten inneren Raumes des Holzbaues vorgenommen.

Dabei ergaben sich folgende Resultate. (Vgl. Taf. I., Fig. 1. und 2.)

Unter der 1—1½ Meter mächtigen Schuttmasse fand sich eine mit Gebirgsschutt gemischte Thonschichte von 0·6 Met. Höhe, und darunter eine über den ganzen Holzbau ausgebreitete gegen die östliche Seite an Mächtigkeit zunehmende Kohlenschichte von 1—6 Ctm. Dicke mit wechselnden Aschenlagen, in der sehr viele verbrannte Thierknochen und Zähne, hauptsächlich vom Schwein, kleine Bronze-Stückchen, sowie eine Kopfnadel aus Bronze, wie sie in den Keltengräbern in der Nähe des Rudolfsthurmes häufig gefunden werden, eingebettet lagen. Unter dieser Kohlenschichte

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

kam aufgelöster blauer Thon, sehr fein und zäh, welcher den inneren Raum des Holzbaues bis auf den Grund desselben anfüllte und auch ausserhalb ringsum anstand.

In dieser Thonmasse wurde, als man sie nach und nach aushob, gleichfalls eine grosse Anzahl verschiedenartiger Reste gefunden, zunächst wieder eine grosse Menge von Schweinsknochen, jedoch unverbrannt, darunter ganze Kiefer vom Wildschwein und viele Eberzähne; ferner verschiedene Topfscherben und Stücke stark vermoderten Holzes. Im Innern des Holzbaues am Boden desselben fand sich in der nordwestlichen Ecke ein Stück gegerbtes Leder mit einer gut erhaltenen Naht nebst einem Riemen aus Leder und einigen Stückchen Glimmerschiefer. An der nordöstlichen Seite ebenfalls am Boden lagen ein sogenannter Palstab, welcher einen dicken blau aussehenden Überzug hatte, und ein kleines unregelmässig geformtes Stück mit dem gleichen Überzug. Etwas höher steckte in dem zähen Thon noch eine runde Holzschaufel, eine kleinere länglich geformte Schaufel aus Holz, ein Sprudler aus Holz und ein beinerner Messergriff. Schliesslich fand sich noch an der Südseite am Boden ein in Gebrauch gestandener Wetzstein.

Der Holzbau selbst ist viereckig und besteht aus 4·6 Met. langen, runden, 0·2 Met. dicken Balken von verschiedenen Holzgattungen, welche an den Enden „lagerig“ zugehackt sind, aber nirgends einen Sägeschnitt erkennen lassen. Auffallend erscheint der Aufbau der östlichen Holzwand, welche, wie es die Zeichnung (Taf. I, Fig. 1,) zeigt, schräg nach auswärts aus 12 Balken aufgeführt ist, von welchen die obersten Spuren eines Brandes tragen. Die Höhe dieser Wand beträgt 2 Met., die übrigen drei Wände stehen senkrecht, und haben 8 und 10 Balken mit einer Höhe von 1·6 Met. ohne Brandspuren. An der westlichen Seite lagen über dem Bau viele ungleich dicke Balken durcheinander. Von einem Dache konnte nichts erkannt werden, ebenso wenig von einer Thüre oder einem Fenster. Am Boden des Gebäudes kam man auf anstehenden Gyps und Kalkstein.

Dass dieser Holzbau, sowie alle jene Gegenstände, welche in demselben gefunden wurden, aus derselben Periode herrühren, welcher die berühmten „Keltengräber“ am Salzberg mit ihren zahlreichen Alterthümern aus Bronze, Eisen, Bernstein, Thon, Stein, Glas, u. s. w. angehören, unterliegt keinem Zweifel. So inter-

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

essant die Aufdeckung dieses keltischen Holzbaues aber auch für die früheste Geschichte des Hallstätter Salzberges im Allgemeinen ist, so sind es doch hauptsächlich zwei Fundstücke, welche eine besondere Beachtung verdienen. Ich meine den oben erwähnten, einen dicken bläulichen Überzug tragenden Palstab, sowie das kleine neben demselben gefundene Stück von ähnlicher Beschaffenheit.

Als mir Herr Bergrath Stapf das erstere Fundstück zeigte, war an der einen Seite der Schneide die blaue Kruste abgeschlagen, und der Bronze-Kern des Palstabes blossgelegt, wie dies die Fig. 1, Taf. II, zeigt. Die physikalischen Eigenschaften der den Überzug bildenden Masse, die dunkel indigblaue Farbe, der glänzende Strich, die milde Beschaffenheit, liessen mich keinen Augenblick im Zweifel, dass diese Masse Kupferindig oder Covellin sei. Die Seltenheit dieses Minerals an und für sich und die noch grössere Seltenheit, dasselbe in so ausgezeichneter Ausbildung als Umhüllungs- oder Überzugspseudomorphose einer alten keltischen Bronze-Axt an der Stelle der gewöhnlichen Malachit-Patina zu finden, liess eine genauere mineralogische und chemische Untersuchung wünschenswerth erscheinen.

Diese Untersuchung wurde auf meine Bitte von Herrn Dr. Berwerth, Assistenten am k. k. Hof-Mineraliencabinet, durchgeführt und ergab folgende Resultate.

Wie zu vermuthen war, fand sich bei einem Schnitt durch das zweite unregelmässige knollenförmige Stück in der Gestalt und Grösse eines kleinen Hühnereies, welches neben dem Palstab gefunden wurde, dass auch dieses unter der Hülle von Covellin einen Metallkern und zwar von metallischem Kupfer enthält (siehe Tafel II, Fig. 3,). Ob man es aber bei diesem Stück mit einem Abfall von Kupfer in Gestalt eines kleinen Klumpen oder mit einem bis zum Verlust seiner ursprünglichen Gestalt veränderten Gegenstand zu thun hat, bleibt dahingestellt. Die Covellin-Umhüllung ist bei dem Kupfer-Klumpen und der Bronze-Axt dieselbe. Die Untersuchung wurde an Bruchstücken der Umhüllung des Fundstückes mit dem Kern aus metallischem Kupfer ausgeführt.

Der Covellin umschliesst gleichmässsig den Kern von Kupfer und hat sich zu einer Rinde von 0·5 bis 1 Cmt. Dicke entwickelt. Durch Ausbildung zahlreicher kugeliger Häufchen auf der

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Oberfläche hat die Rinde aussen ein traubig-nierenförmiges Aussehen. Manchmal tritt auch ein kleines Köpfchen von Chalkopyrit auf, dessen gleichzeitige Entstehung mit dem Covellin unverkennbar ist. Die Farbe der Oberfläche ist matt schwärzlichblau; im Striche und auf dem Bruche gibt sich jedoch der Covellin durch den Glanz und die indigblaue Farbe gleich zu erkennen. Zur Bestimmung des spec. Gewichtes, des Schwefels und Kupfergehaltes wurden die reinsten Stückchen mit grosser Sorgfalt ausgesucht. Zur Analyse wurden 0·3005 Gr. verwendet. Erhalten wurden 0·7184 Gr. schwefelsaurer Baryt entsprechend 0·0986 Gr. Schwefel, und 0·2426 Gr. Kupferoxyd entsprechend 0·1937 Gr. Kupfer.

Hieraus ergeben sich: Schwefel . . . . . 32·81 Perc.
Kupfer . . . . . 64·45
97·26

Als ungelöst ergaben sich 0·66 Perc. Auf andere Beimengungen wurde nicht untersucht. Werden die gefundenen Werthe auf 100 berechnet, so verhalten sich dieselben zu den aus der Formel für Einfach-Schwefelkupfer (CuS) berechneten Zahlen folgendermassen:

	Gef.	Ber.
Schwefel . . .	33·37	33·54
Kupfer	66·26	66·46

Das spec. Gewicht wurde an kleinen Bruchstückchen im absoluten Gewichte von 2·6422 Gr. mit dem Pyknometer bei 16° C. zu 4·611 bestimmt. Dieses Resultat stimmt mit den von Hauer und Zepharovich für Covellin gefundenen Zahlen (4·590—4·636).

Nach der dargelegten Untersuchung ist die pseudomorphe Substanz unzweifelhaft Kupferindig oder Covellin (CuS).

Um Anhaltspunkte für die Entwickelungsstadien des Covellin zu gewinnen, wurde an dem knolligen Stücke der Covellin an einer Stelle durch Bruch bis zur Freilegung des Kupferkernes entfernt. Gestalt und Aussehen des Kupfers deuten auf eine weit vorgeschrittene Veränderung desselben. Die Oberfläche des Kupfers sieht stark zerfressen aus. Stellenweise ist die Corrosion so weit vorgeschritten, dass zähnige, zackige Gestalten und tiefe Aushöhlungen an der Oberfläche entstanden sind. In den Höhlungen hat sich kohlensaurer Kalk in grösserer Menge abgelagert. Er bildet Kügelchen bis zu 2 Mm. im Durchmesser. Das krystallinische

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Aussehen auf dem Bruche der Kügelchen spricht für Aragonit. Diese Aragonitkügelchen sind in grosser Zahl auf dem Kupfer zur Absonderung gelangt; selten liegt ein solches grösseres Kügelchen in der nächstanstossenden Schichte, die unter Freilassung eines schmalen Saumes für die Circulation der Gewässer sich um das Kupfer legt. Die Dicke dieser dem Kupferkerne zunächst liegenden Schichte misst bis 4 Mm. Sie ist von dunkler Farbe mit einer unverkennbaren Nuance in Grau. Stellenweise von faseriger Ausbildung trägt sie im Übrigen den Charakter eines sehr feinkörnigen Gemenges. Eine ausgesuchte Probe gab die Reaction auf Kalk und Eisen. In concentrirter Salzsäure entwickelte sich merklich Schwefelwasserstoffgas und im Rückstande blieb Covellinpulver. Ein genaueres Bild dieses Schichtbandes gab ein mitten durch den Kern geführter nachher anpolirter Querschnitt. (Taf. II, Fig. 3.) Auf der anpolirten Fläche erschien die genannte Schichte als ein sehr matt schimmerndes Band zwischen dem spiegelnden Rahmen des Covellin und dem Kupfer. Bei genauer Betrachtung bemerkte man jetzt an dem Glanz eine dicht gesäte Menge von Kupferflittern und Körnchen, hie und da zu grösseren Gruppen angehäuft. Es sind kleinste Kupferpartikelchen, die vom massigen Kupfer allmälig abgeätzt wurden. Ausser den Kupferflittern treten aus der matten Grundmasse glänzende Flecken und Striemen von Covellin hervor, die den Übergang in die dichte äussere Covellinmasse vermitteln. Wurde diesem Gemenge an einer Stelle der kohlensaure Kalk durch verdünnte Salzsäure entzogen, so kam sehr feines moosartig aussehendes Kupfer zum Vorschein, durchzogen von Covellin.

Ein Bruchstückchen als Dünnschliff unter dem Mikroskop betrachtet zeigt grössere und kleinere Körnchen von Kalkcarbonat in einem dunklen Netzwerk von Covellin und Kupfer. Die Menge des Kalkcarbonat mag die Hälfte des ganzen Gemenges ausmachen. Es unterliegt keinem Zweifel, dass im Bereiche dieser Schichte der Umtausch der Substanzen vor sich gegangen ist, da das Kupfer in feinster Vertheilung nur hier dem Angriffe der Agentien die grösste Oberfläche bot.

Um das Ganze legt sich als äusserster Rahmen ein Ring von Covellin, dessen Masse, wie die Analyse zeigt, am Aussenrande von fremden Beimengungen fast vollständig frei ist.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Der Aufbau der Covellinrinde ist schalig. Auf der Trennungsfläche von zwei Schalen liess sich eine dünne Lage von Chalkopyrit, zum Theile wohl auch Bornit, erkennen. Da die Möglichkeit der Bildung von Schwefeleisen in dem vorliegenden Falle nicht ausgeschlossen ist, so wäre eine gleichzeitige Entstehung des zwischengelagerten Chalkopyrits und des Covellins anzunehmen.

Die Bedingungen zur Aufzehrung des Kupfers und gänzlichen Verwandlung desselben in Einfach-Schwefelkupfer waren in der Beschaffenheit der gypshaltigen, mit vermodernden thierischen und pflanzlichen Resten stark durchsetzten Lagerstätte in ausgezeichneter Weise vorhanden. Die Wechselwirkungen zwischen Gyps und den reichlich vorhandenen organischen Resten thierischen und pflanzlichen Ursprungs waren hier wohl die einzige Quelle, aus der Schwefelcalcium oder Schwefelwasserstoff, oder beide zugleich in ergiebigen Mengen geliefert wurden. Ein grosser Überschuss an Schwefelcalcium oder Schwefelwasserstoff dürfte immer vorhanden gewesen sein, der zur Erhaltung des leicht zersetzbaren Einfach-Schwefelkupfers diente. Aus der Menge von Kalkcarbonat, die am Herde des Processes aus der Lösung fallen gelassen wurde, lässt sich die Vermuthung ableiten, dass Schwefelcalcium in den das Kupfer umspülenden wässerigen Lösungen in reicher Menge aufgelöst war. Die Mitwirkung von Schwefelwasserstoff bleibt hiebei nicht ausgeschlossen. Die Anwesenheit desselben ist nach den obwaltenden Verhältnissen durch die Zersetzung eines Bruchtheiles des Schwefelcalcium in Kalkhydrat und Schwefelwasserstoff sogar wahrscheinlich gemacht. Kupfer soll nach Bonsdorff erst in mit Kohlensäure geschwängerter feuchter Luft merklich angegriffen werden. Ob nun die Kohlensäure im gegenwärtigen Falle eine active Rolle gespielt hat, kann hauptsächlich wegen des Fehlens einer intermediären Verbindung von Kupfercarbonat nicht constatirt werden. Der Nachweis für ihre Thätigkeit könnte verdeckt sein durch die Fällung des Kupfers im Momente des Entstehens der Kupfercarbonat-Verbindung.

Die Reactionen dürften demnach durch folgendes einfache Schema dargestellt werden, das auch gültig ist, wenn das Kupfer aus einer Carbonat-Verbindung gefällt wurde:

$$Cu + SCa + CO_2 + O = SCu + CO_3Ca$$

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

oder

$$Cu+SCa+(CO_2)_2CaO+O=SCu+2CO_3Ca.$$

Dabei ist angenommen, dass mindestens die Hälfte des an Ort und Stelle abgesetzten Calciums dem Schwefelcalcium entnommen wurde. Ein Unterschied bei Mitwirkung von Schwefelwasserstoff würde wesentlich nur in der Wasserbildung bestehen.

Oben wurde erwähnt, dass zwischen dem Covellin sich eine dünne Lage von Chalkopyrit befinde und dass eine gleichzeitige Bildung beider anzunehmen sei. Tritt nämlich in der wässerigen Lösung, die neben viel Kalkcarbonat auch Eisenoxydul gelöst enthält, für eine Zeit Neutralisation ein, so ist mit Beginn derselben ein Ausfällen des Eisens als Schwefeleisen möglich und das Schwefeleisen und Schwefelkupfer können zu einer festen Verbindung (Chalkopyrit) oder zu einem Gemenge (Bornit) zusammentreten.

Eine ähnliche Überzugspseudomorphose von Covellin ist meines Wissens nur einmal beschrieben und zwar in einer in den Sitzungsberichten der kais. Akademie der Wissenschaften (Band LXV, II. Abth., Märzheft 1872) publicirten Abhandlung des Herrn E. Priwoznik: „Über die Veränderung einer Bronze durch langes Liegen in der Erde". Diese Abhandlung bezieht sich auf „Bruchstücke eines nieren- oder traubenförmigen Überzuges einer Hau- oder Streitaxt aus Bronze", welche ebenfalls am Salzberg bei Hallstatt gefunden wurde, also auf einen ganz analogen Fund, über dessen nähere Verhältnisse jedoch nichts weiter bekannt wurde. Priwoznik fand fast vollkommen übereinstimmend mit unseren Resultaten den Covellin-Überzug der Bronze-Axt zusammengesetzt aus 33·22 Schwefel und 66·77 Kupfer und die Dichte desselben bei 28° C. = 4·675. Ausserdem wurden damals in der Überzugsmasse noch Halbschwefelkupfer (Kupferglanz Cu_2S), Zinn, Spuren von Antimon und Nickel und nicht unbedeutende Mengen von schwefelsaurem Kalk und etwas Magnesia nachgewiesen. Auch Priwoznik nimmt an, dass die Umwandlung der antiken Bronze durch den directen Einfluss von löslichen Sulfiden oder schwefelwasserstoffhaltigen Gasen bewirkt wurde, mithin die Bildung des Covellins hier auf einem anderen Wege erfolgte, als in den Erzlagerstätten.

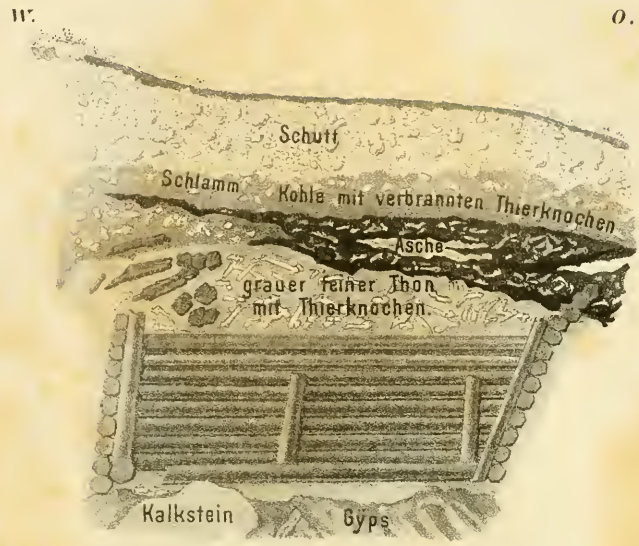
Auf den Kupfererzgängen sind pseudomorphe Bildungen der Oxyd- und Schwefelverbindungen des Kupfers eine gewöhnliche

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

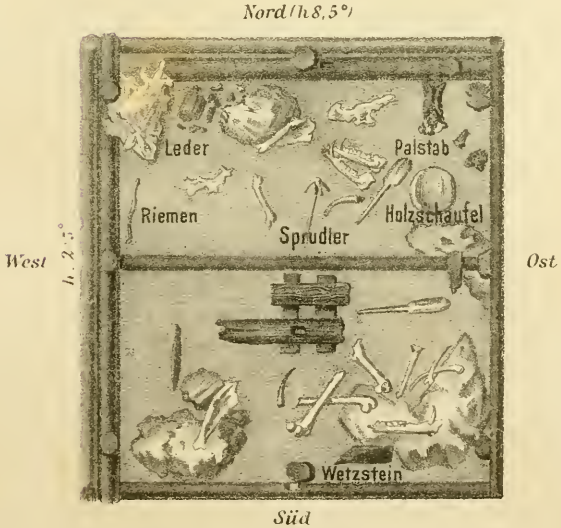
Erscheinung, und sind die Vorgänge bei der Umwandlung in manchen Fällen auch ziemlich genau bekannt. Je nach den wechselnden Umständen scheinen die Umwandlungen der niederen und höheren Schwefelungsstufen des Kupfers unter einander und mit den Schwefelverbindungen des Eisens mit gleicher Leichtigkeit vor sich zu gehen. Chalkopyrit verwandelt sich nach Knop unter dem Einfluss von sauerstoff-, und kohlensäurehaltigem Wasser in kohlensaures Eisenoxydul und Kupferglanz, von welchem der letztere unter dem weiteren Einfluss der genannten Agentien in Covellin und Kupferoxydul zerfällt. Umgekehrt findet sich Kupferglanz in Bornit und dieser wieder in Chalkopyrit umgewandelt. Ferner ist bekannt Covellin nach Kupferglanz und Pyrit nach Covellin. Wenn auf den Gängen und Lagern, den localen Bedingungen entsprechend, gediegen Kupfer zur Abscheidung kommt, so scheint unter den gewöhnlichen Verhältnissen die Möglichkeit für ein Wiedereintreten des Kupfers in höhere Verbindungen nur in den Oxydverbindungen gegeben zu sein, da bisher in der Natur eine Bildung von Schwefelverbindungen des Kupfers nach gediegen Kupfer überhaupt nicht beobachtet ist.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum



1. nördliche Ansicht des Keltischen Holzbaues.



2. Grundriss des Keltischen Holzbaues.

Keltischer Holzbau nächst dem Kaiserin Maria Theresiastollen am Salzberg bei Hallstatt.

Sitzungsb. d. k. Akad. d. W. math. nat. Cl. LXXIX. Bd. I. Abth. 1879.

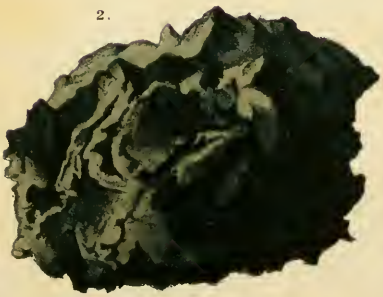
K. k. Hof- u. Staatsdruckerei.

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

ownload from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentru

1.

2.



3.

1. Palstab aus Kupfer mit einem Ueberzuge von Covellin mit eingesprengtem Chalcopyrit nat. Gr. 2. Ein Stück Kupfer mit einem Ueberzuge von Covellin nat. Gr. 3. Durchschnitt durch Fig. 2. nat. Gr.

k. k. Hof- u. Staatsdruckerei